

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217465

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl.

C08L 9/00
 C08F 6/10
 C08F136/06
 C08F279/02
 C08K 5/372
 C08L 51/04
 C08L101/00

(21)Application number : 10-034357

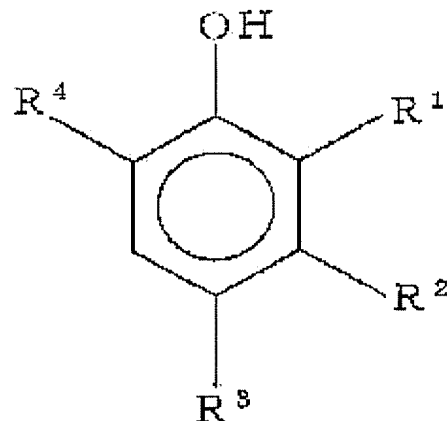
(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.1998

(72)Inventor : TOYOSHIMA TETSUYA
 YAMAGISHI EITETSU**(54) CONJUGATED DIENE RUBBER COMPOSITION, ITS PRODUCTION, RESIN MODIFIER COMPRISING IT, AND RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition useful as a resin modifier which, when added to a resin, improves its low-temperature impact resistance and thermal deterioration resistance by incorporating a specified amount of a conjugated diene rubber having a specified cis bond unit content and obtained by polymerizing a conjugated diene compound in the presence of a specified polymerization catalyst system in an inert organic solvent and a specified amount of a specified S-containing phenolic stabilizer.

SOLUTION: This composition comprises 100 pts.wt. conjugated diene rubber containing at least 80 wt.%, based on the total conjugated diene compound units, cis bond units and obtained by polymerizing a conjugated diene compound (e.g. 1,3-butadiene) in the presence of a polymerization system containing a transition metal compound, an organoaluminum compound (e.g. diethylaluminum monochloride) and a polar compound (e.g. water) in an inter organic solvent (e.g. toluene) and 0.01-5.0 pts.wt. S-containing phenolic stabilizer of the formula (wherein R1 and R3 are each -CH2-SR5; R5 is a 1-20C alkyl; and R2 and R4 are each H or a 1-15C alkyl).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

09.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-217465

(43)公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00
C 0 8 F 6/10		C 0 8 F 6/10
136/06		136/06
279/02		279/02
C 0 8 K 5/372		C 0 8 K 5/372
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 17 頁) 最終頁に続く		
(21)出願番号	特願平10-34357	(71)出願人 000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成10年(1998) 1月30日	(72)発明者 豊嶋 哲也 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社総合開発センター内
		(72)発明者 山岸 英哲 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54)【発明の名称】 共役ジエン系ゴム組成物、その製造方法、それから成る樹脂改質剤、および樹脂組成物

(57)【要約】

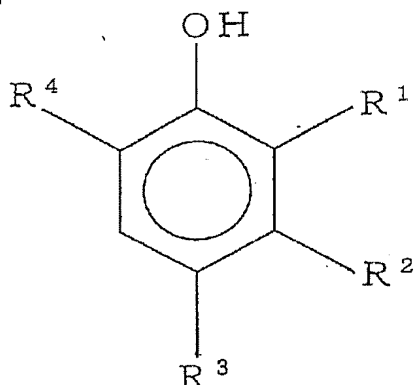
【課題】 低温での耐衝撃性に優れ、色調に優れ、フィルムにした場合にフィッシュアイが発生しにくい樹脂組成物を得る。

【解決手段】 ナフテン酸ニッケルなどの遷移金属化合物、ジエチルアルミニウムモノクロライドなどの有機アルミニウム化合物、および水などの極性化合物を含む重合触媒系を用いてブタジエンなどの共役ジエン化合物をトルエンなどの不活性溶媒中で重合して得られる全共役ジエン化合物単位中のシス結合単位が80重量%以上である共役ジエン系ゴム100重量部と2,4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールなどのイオウ含有フェノール系安定剤0.01~5重量部からなる共役ジエン系ゴム組成物をポリスチレン樹脂などの樹脂に配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 遷移金属化合物、有機アルミニウム化合物および極性化合物を含む重合触媒系を用いて共役ジエン化合物を不活性有機溶媒中で重合して得られる全共役ジエン化合物単位中のシス結合単位が 80 重量%以上である共役ジエン系ゴム 100 重量部と、(b) 一般式 1

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^3 は、 $-CH_2-S-R^5$ を表し、 R^5 は炭素数 20 以下のアルキル基を表し、 R^2 、 R^4 は水素原子または炭素数 15 以下のアルキル基を表す) で表されるイオウ含有フェノール系安定剤 0.01~5.0 重量部からなる共役ジエン系ゴム組成物。

【請求項 2】 遷移金属化合物、有機アルミニウム化合物および極性化合物を含む重合触媒系を用いて共役ジエン化合物を不活性有機溶媒中で重合した重合反応液に

(b) イオウ含有フェノール系安定剤を加え、(a) 共役ジエン系ゴムと (b) イオウ含有フェノール系安定剤からなる共役ジエン系ゴム組成物を回収し、脱水し、洗浄し、乾燥するにあたり、脱水工程での脱水された水の pH が 6~12 になるように回収工程の重合反応液の pH を制御する請求項 1 記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の共役ジエン系ゴム組成物からなる樹脂改質剤。

【請求項 4】 請求項 1 記載の共役ジエン系ゴム組成物と樹脂からなる樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 3 記載の樹脂改質剤の存在下で、芳香族ビニル単量体、または芳香族ビニル単量体および芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体との混合物を重合して得られる耐衝撃性ポリ芳香族ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂に配合した場合の耐衝撃性の改善効果に優れ、樹脂の着色が小さく、また、耐熱劣化性に優れた共役ジエン系ゴム組成物、該

組成物の製造方法、該組成物からなる樹脂改質剤、該組成物と樹脂からなる樹脂組成物、耐衝撃性ポリ芳香族ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 耐衝撃性ポリステレン系樹脂 (HIP S) は、一般に、各種未加硫ゴムの存在下にスチレン系単量体を塊状重合、溶液重合、または塊状懸濁重合することにより製造されており、ポリスチレン系樹脂のマトリックス中にゴム粒子が分散した構造を有することによって、硬質で脆いポリスチレン系樹脂の耐衝撃性が顕著に改良されている。耐衝撃性ポリスチレン系樹脂は、安価で、加工性および各種物性に優れているため、広範な用途に使用されてきた。

【0003】 耐衝撃性ポリスチレン系樹脂に使用される未加硫ゴムとしては、ポリブタジエンゴム、およびスチレン-ブタジエン共重合体ゴムが一般的である。特に低温における耐衝撃性を必要とする場合には、各種のポリブタジエンゴムが用いられている。より具体的には、例えば、有機リチウム単独またはこれを主成分とする触媒を用いたアニオン重合法により得られるいわゆる低シスポリブタジエンゴム、あるいは、コバルト、ニッケル、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする配位アニオン触媒を用いて得られる高シスポリブタジエンゴムが用いられている。

【0004】 近年、耐衝撃性ポリスチレン系樹脂は、諸物性および加工性が良好であることから、さらなる用途の広がりを見せているが、それに伴って、耐衝撃性ポリスチレン系樹脂に対する要求性能は、従来以上に高度なものとなっている。物性では、例えば、耐衝撃性と剛性(曲げ弾性率)のバランス、低温での耐衝撃性、光沢があることや着色が少ないこと等の外観性、耐熱劣化性などの向上が求められている。また、樹脂改質剤である未加硫ゴムの存在下にスチレン系単量体を重合して得られた耐衝撃性ポリスチレン系樹脂をさらにポリスチレン系樹脂等で希釈したり、難燃剤などの各種添加剤を配合したりして使用しても、物性の低下がないか、小さいことが求められている。

【0005】 また、耐衝撃性ポリスチレン系樹脂を用いて製造されるフィルム、シート等は平滑性を要求されるため、樹脂改質剤であるゴム自体の耐熱劣化性を向上させ、熱分解などによるゲル状不溶分が少ないものが求められていた。

【0006】 従来、低温での耐衝撃性、耐熱性をさらに改良する方法として、特開平 4-14689 号公報には、希土類金属化合物を主成分とする特殊な触媒を用いて 1,2-ビニル結合量が極めて少なく且つ分子量分布が狭いポリブタジエンゴムを製造し、当該ポリブタジエンゴムを耐衝撃性改質剤として用いる方法が提案されている。この方法によれば、低温耐衝撃性に優れた耐衝撃性ポリスチレン系樹脂が得られるものの、耐熱劣化性や

3

耐候性の改良効果は未だ充分ではなく、より耐熱劣化性や耐候性に優れた耐衝撃性ポリスチレン系樹脂が求められていた。

【0007】一方、最近、高度の耐熱劣化性を有する硫黄含有フェノール系老化防止剤が使用され始めている。特開平 9 - 1 3 1 3 3 4 号公報の実施例には硫黄含有フェノール系老化防止剤、分子量 250 以下のモノフェノールおよび有機酸を添加した低シスポリブタジエンゴム組成物が提案されている。このゴム組成物は耐熱劣化性に優れていることが知られているが、これを用いて製造された耐衝撃性ポリスチレン系樹脂でも低温耐衝撃性の改良は充分では無い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、それ自体が耐熱劣化性に優れ、かつ低温耐衝撃性と耐熱劣化性に優れた耐衝撃性スチレン系樹脂を製造する事のできる共役ジエン系ゴム組成物を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、樹脂に配合することによる低温耐衝撃性、耐熱劣化性の改善効果に優れ、配合による着色が少なく、フィッシュアイの発生が小さな共役ジエン系ゴム組成物を有効成分とする樹脂改質剤、それを含む樹脂組成物を提供することにある。

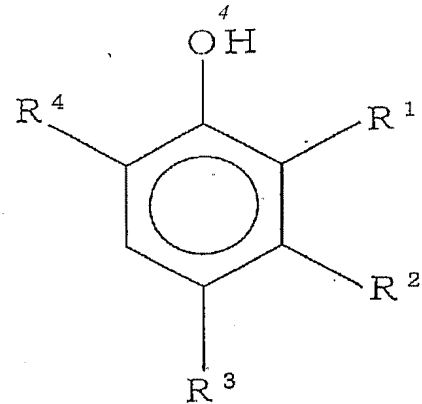
【0010】本発明者らは、前記従来技術の問題点を解決するために鋭意研究した結果、特定の高シス共役ジエン系ゴムと特定のイオウ含有フェノール系安定剤からなる高シス共役ジエン系ゴム組成物により、前記目的を達成出来る事を見出した。

【0011】本発明の高シス共役ジエン系ゴム組成物は、耐熱劣化性に優れており、ポリビニル芳香族系樹脂などの熱可塑性樹脂に、弾性高分子成分として含有させた場合に、低温耐衝撃性と耐熱劣化性が高度にバランスした樹脂組成物を得ることができ、また、前記の樹脂組成物は、高シス共役ジエン系ゴム組成物の存在下に、芳香族ビニル単量体または芳香族ビニル単量体と共重合可能な他の単量体との混合物をラジカル重合させる事により、容易に得ることができる。本発明はこれらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、(a) 遷移金属化合物、有機アルミニウム化合物および極性化合物を含む重合触媒系を用いて共役ジエン化合物を不活性有機溶媒中で重合して得られる全共役ジエン化合物単位中のシス結合単位が 80 重量%以上である共役ジエン系ゴム 100 重量部と、(b) 一般式 1

【化 2】



(式中、 R^1 、 R^3 は、 $-CH_2-S-R^5$ を表し、 R^5 は炭素数 20 以下のアルキル基を表し、 R^2 、 R^4 は水素原子または炭素数 15 以下のアルキル基を表す) で表されるイオウ含有フェノール系安定剤 0.01 ~ 5.0 重量部からなる共役ジエン系ゴム組成物； 遷移金属化合物、有機アルミニウム化合物および極性化合物を含む重合触媒系を用いて共役ジエン化合物を不活性有機溶媒中で重合した重合反応液に (b) イオウ含有フェノール系安定剤を加え、(a) 共役ジエン系ゴムと (b) イオウ含有フェノール系安定剤からなる共役ジエン系ゴム組成物を回収し、脱水し、洗浄し、乾燥するにあたり、脱水工程での脱水された水の pH が 6 ~ 12 になるように回収工程の重合反応液の pH を制御する該共役ジエン系ゴム組成物の製造方法； 該共役ジエン系ゴム組成物からなる樹脂改質剤； 該ゴム組成物を含有する樹脂組成物； 該樹脂改質剤の存在下で芳香族ビニル単量体を重合する耐衝撃性ポリ芳香族ビニル系樹脂組成物が提供される。

【0013】(単量体) 本発明に用いる共役ジエン化合物としては、格別な制限はなく、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられる。これらの中でも 1, 3-ブタジエンや 2-メチル-1, 3-ブタジエンが好ましく、特に 1, 3-ブタジエンが好ましい。これらの共役ジエン化合物は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0014】そのほか、本発明の目的、効果を阻害しない範囲で、共重合可能な単量体を共重合してもよく、そのような単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、p-プロモスチレン、2

5

ーメチルー 1, 4-ジクロルスチレン、2, 4-ジプロモスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニルのほか、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1, 5-ヘキサジエンなどを挙げることができる。これらを共重合する場合、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0015】本発明で用いる共役ジエン系ゴムは、通常、全繰返し単位の内、共役ジエン化合物由来の繰返し単位が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上であり、最も好ましいのは、共役ジエン化合物由来の繰返し単位のみからなる共役ジエン系ゴムである。

【0016】（共役ジエン系ゴムの製造方法）本発明で用いられる（a）共役ジエン系ゴムは、遷移金属化合物、有機アルミニウム化合物、および極性化合物を含む重合触媒系を用いて、不活性有機溶媒中で共役ジエン化合物、または共役ジエン化合物およびそれと共重合可能な単量体を重合することにより製造される。重合に際し、必要に応じて、分子量調節剤、ゲル化防止剤などを使用することができる。（a）共役ジエン系ゴムの分子量は、触媒の種類と使用量、分子量調節剤などの使用量などを調節することにより調整することができる。

【0017】共役ジエン化合物の重合に使用される遷移金属化合物は、重合溶媒に可溶であれば特に制限されないが、通常、遷移金属の塩化合物が用いられる。遷移金属は、不完全なDまたはF亜殻を持つ金属元素またはそのような亜殻を持つ陽イオンを生ずる金属元素として定義され、一般に、IUPAC無機化学命名法改訂版（1989年）による周期表第3～11族の元素が挙げられる。具体的には、例えば、チタン、クロム、マンガ、鉄、コバルト、コッケル、銅、イットリウム、ランタン、ネオジミウムなどが挙げられ、好ましくは鉄、コバルト、ニッケル、ネオジミウムで、特に好ましくはコバルト、ニッケルである。塩化合物としては、例えば、有機酸塩、有機錯体塩などが挙げられる。有機酸塩や有機錯体塩の炭素数は、格別限定はないが、通常1～80個、好ましくは2～25個、より好ましくは3～20個である。これらの遷移金属化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。遷移金属化合物の使用量は、共役ジエン化合物100重量部に対して、通常0.0001～0.1重量部、好ましくは0.0005～0.05重量部、より好ましくは0.001～0.01重量部である。

【0018】有機アルミニウム化合物としては、 AlR_3-nX_n で表される化合物を用いることができる。式中、Rは、アルキル基、アリール基、およびシクロアルキル基から選ばれ、好ましくはアルキル基である。（3-n）個のRは互いに異なるものであってもよい。これらの基の炭素原子数は、特に限定はないが、通常1～20個、好ましくは1～10個、より好ましくは1～5個

6

である。Xは、ハロゲン原子を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子、臭素原子などで、より好ましくは塩素原子である。nは、0、1または2を示す。有機アルミニウム化合物の使用量は、遷移金属化合物100重量部に対し、通常10～10000重量部、好ましくは100～1000重量部、より好ましくは200～400重量部である。

【0019】極性化合物としては、使用される遷移金属化合物および有機アルミニウム化合物の組み合わせで、水、アルコール類、エーテル類、ルイス酸などから、重合活性を妨げない化合物を選択する。遷移金属化合物および有機アルミニウム化合物の組み合わせの好ましい例であるオクテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケルなどの有機酸コバルト塩とジエチルアルミニウムモノクロライドの組み合わせでは、極性化合物として水を用いることが好ましい。極性化合物は、触媒活性を安定的に向上させるとともに、生成ポリマーの分子量分布および分岐度を調整する上で重要である。極性化合物の使用量は、有機アルミニウム化合物1molに対し、通常0.05～2.0mol、好ましくは0.1～1.0mol、より好ましくは0.25～0.5molである。

【0020】本発明で使用される重合溶媒としては、

（a）共役ジエン系ゴムを溶解し、かつ重合触媒の活性に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環式炭化水素類；n-ブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの飽和脂肪族炭化水素類；シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、ブテン-1などの脂肪族不飽和炭化水素類；などが挙げられる。これらの不活性有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用される。重合溶媒の使用量は、単量体濃度が通常5～70重量%、好ましくは10～60重量%、より好ましくは20～50重量%になるように調整すればよい。重合溶媒量は多すぎても少なすぎても生産性が問題となる。

【0021】分子量調節剤は、必要に応じて使用されるが、シス-1, 4-ポリブタジエンゴムの重合反応で一般に使用される、1, 2-ブタジエンなどのアレン類やシクロオクタジエンなどの環状ジエン類などが好ましく使用される。分子量調節剤の使用量は、共役ジエン化合物100重量部に対して、通常0.01～1重量部、好ましくは0.03～0.5重量部、より好ましくは0.05～0.25重量部である。少なすぎると重量平均分子量の増加による溶液粘度の増加およびゲル増加の原因となり、多すぎると重量平均分子量の減少により、液状ゴムとなり、取り扱いが困難になるため、樹脂改質剤として使用しにくくなる場合がある。

【0022】ゲル化防止剤は、必要に応じて使用される

が、例えば、ルイス塩基、カルボン酸エステル類、オルト酸エステル類などが好ましく使用される。ゲル化防止剤の使用量は、共役ジエン化合物 100 重量部に対して、通常 0.0001~0.01 重量部、好ましくは 0.0005~0.005 重量部、より好ましくは 0.001~0.003 重量部である。

【0023】(a) 共役ジエン化合物の重合反応は、回分式、連続式のいずれでもよい。連続式の場合は、平均滞留時間を通常 0.1~10 時間、好ましくは 0.5~5 時間、より好ましくは 1~3 時間になるようにフローを制御する。平均滞留時間は短すぎても、長すぎても生産低下の原因となる。重合温度は、通常 -10~50℃、好ましくは 0~40℃、より好ましくは 10~30℃である。重合圧力は、通常 0~5 気圧（ゲージ圧）である。重合反応転化率が、通常 30~90%、好ましくは 40~80%、より好ましくは 50~70% になった時点で、反応混合物に例えば、メタノール、イソプロパノールなどのアルコール類などの重合停止剤を有機アルミニウム化合物 1mol 当たり通常 1~100mol、好ましくは 1~10mol、より好ましくは 1~5mol 加えて、重合を停止する。重合停止剤の添加量が少なすぎると、十分に反応が停止せずゲル増加の原因となり、多すぎると、凝固時に使用する水中の濃度が高くなり、廃水処理の際の活性汚泥の負荷が高くなる。

【0024】反応停止後、必要に応じて、老化防止剤や中和剤や凝固助剤を加え、直接乾燥や、スチームストリッピングなどの方法で溶媒を除去し乾燥して生成ゴムを得ることができる。乾燥した生成ゴムは、通常、圧縮成形してベールとして扱われる。

【0025】なお、老化防止剤の配合は共役ジエン系ゴムを重合反応混液から生成ゴムとして得た後に、1 軸または 2 軸などの押出機、パンバリーミキサー、ロール、ニーダーなどの各種混練装置を用いて行ってもよい。

【0026】中和剤や凝固助剤は、スチームストリッピング工程のストリッピング帯の水に添加しても良いし、スチームストリッピング前の反応混合物に直接添加しても良い。

【0027】中和剤としては通常、アルカリ金属やアルカリ土類金属の塩基性酸化物、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、強アルカリと弱酸との塩、アンモニア、含窒素有機化合物などが用いられる。

【0028】アルカリ金属の塩基性酸化物としては、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O が、アルカリ土類金属の塩基性酸化物としては CaO 、 MgO 、 BaO などが挙げられる。アルカリ金属の水酸化物としては、 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、アルカリ土類金属の水酸化物としては、 Ca(OH)_2 、 Mg(OH)_2 、 Ba(OH)_2 などが挙げられる。強アルカリと弱酸の塩としては Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 CH_3COONa 、 CH_3COOK 、 CH_3COOLi などが挙げられる。含窒素

有機化合物としてはアミノアルコール類（例えば、エタノールアミン、 N 、 N -ジエチルエタノールアミン、 N 、 N -ジメチルエタノールアミン、 N -メチル- N 、 N -ジエタノールアミン、 N 、 N -ジブチルエタノールアミン、 N -メチルエタノールアミンなど）、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジイソブチルアミン、プロピルアミン、エチレンアミン類（例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど）、シクロヘキシルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン、ベンジルアミン、アニリン、 N -エチルアニリン、 N 、 N' -ジメチルアニリン、ベンジリエチルアニリンなどのアミン類；ピリジン類、ピペリジン、ピペラジンなどの複素環含窒素化合物；が挙げられる。好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、強アルカリと弱酸の塩である。

【0029】中和剤の使用量は、有機アルミニウム化合物に対して通常 0.1~10 当量、好ましくは 0.3~5 当量、より好ましくは 0.5~3 当量である。

【0030】分散剤は、一般に界面活性剤であり、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩（アルキルは好ましくはノニル、デシルなど炭素数 9~20 のものである）、高級アルコール硫酸エステル塩（好ましくは炭素数 6~20 のものである）、脂肪酸（好ましくは炭素数 6~22 のものである）またはロジン酸の塩、ポリオキシエチレン脂肪アルコールエーテルサルフェート（好ましくは炭素数 12~20 のものである）、アルキルフェノールポリエチレンオキサイドリン酸エステル又はその塩（アルキルは好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ヘプチル、ノニル、デシルなどの炭素数 1~20 のものである）、高級アルコール（炭素数 6~20）ポリエチレンオキサイドリン酸エステルまたはその塩、ジイソブチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその塩、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその塩などのアニオン界面活性剤（塩としては、 Na 、 K 、または NH_4 の塩が好ましい）；脂肪酸（好ましくは、オクテン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの炭素数 6~22 までのもの）のアミン塩またはアミドピリジニウム塩、アルキルアンモニウムハライド（アルキルは、好ましくは、オクチル、ノニル、デシルなどの炭素数 1~20 のもの）、アルキルアミンベンジルハライド（アルキルは、好ましくはオクチル、ノニル、デシルなどの炭素数 6~22 のもの）などのカチオン界面活性剤；ソルビタン脂肪酸（炭素数 6~22）エステル、ポリエチレンオキサイドグリセリン脂肪酸（炭素数 6~22）エステル、ポリエチレンオキサイド高級アルコール（炭素数 6~20）エーテル、ポリエチレンオキ

サイドアルキル（炭素数 1～20）フェノールエーテル、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとのブロックポリマー（平均分子量 1000 以上、ポリエチレンオキサイドの含有量の 5～90 重量%）などが例示される。

【0031】これらの分散剤は、ストリッピング帯の水に対して一般に 0.1～3000 ppm になるように添加される。これらの分散剤に加えて、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Zn などの金属の水溶性塩を凝固助剤として用いる事も出来る。

【0032】水中に分散したクラム状の重合体の濃度は、一般に 0.1～20 重量%、好ましくは 0.5～15 重量%、更に好ましくは 1～10 重量%（ストリッピング帯の水に対する割合）であり、この範囲であれば運転上の支障をきたすことなく、良好な粒径を有するクラムを得る事ができる。

【0033】水分を含む重合体のクラムは、脱水工程を経て含水率を通常 1～30 重量%、好ましくは 1.5～20 重量%、最も好ましくは 2～10 重量%に調整される。脱水工程とは、水を含むクラムを、ロール、バンパリー式脱水機、スクリュウ押出機式絞り脱水機などの圧縮水絞機で脱水する工程である。ここで脱水工程とは、水を含むクラムを、ロール、バンパリー式脱水機、スクリュウ押出機式絞り脱水機などの圧縮水絞機で脱水する工程をいう。本発明においては一軸または二軸などの多軸スクリュウ押出機式絞り脱水機などの圧縮水絞機が、脱水効率および作業性の点で好ましい。脱水の工程で脱水したクラム中の含水率の設定を小さくしすぎると、脱水処理時間が長くなりすぎるため効率が悪くなったり、水絞機による剪断で重合体がゲル化しやすくなったりするため、脱水工程の工程管理が難しくなる傾向がある。また、含水率の設定を大きくしすぎると触媒残渣が多くなり、スチレン系樹脂に用いたとき該樹脂中に異物として存在しやすくなるため、触媒残渣除去の工程が必要になり工程が複雑になるなど、製造効率が低下する傾向がある。なお本発明においては、スチームストリッピング時に得られるスラリー化したクラムを、予め回転式スクリーン、振動スクリーン、遠心脱水機などにより、含水率 35～60 重量%まで水切りしてから圧縮水絞機に導入するのが製造効率の点から好ましい。

【0034】また、前述のように中和剤をスチームストリッピング工程のストリッピング帯の水に、またはスチームストリッピング前の反応混合物に加えることにより、脱水された水の pH を通常 6～12、好ましくは 7～11、より好ましくは 8～9 にコントロールする事が好ましい。pH が低すぎると、設備の腐食などが進みやすくなり、また、得られる共役ジエンゴムの性能が劣る場合がある。

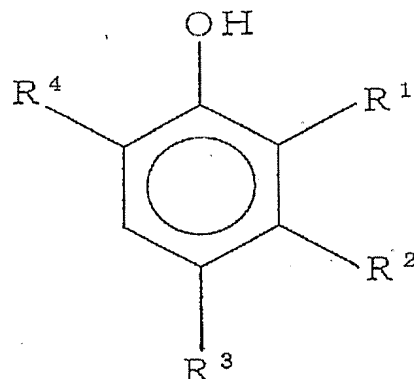
【0035】次に、前記で得られた重合体は含水率が通常 1 重量%未満、好ましくは 0.5 重量%以下、更に好

ましくは 0.1 重量%以下になるまで乾燥される。乾燥には、スクリュウ型押し出し機あるいはニーダー型乾燥機、エキスパンダー乾燥機、熱風乾燥機などの乾燥機を通常使用する。特に好適な乾燥機は、熱風乾燥機であり、好ましい乾燥方法としては、エキスパンダー乾燥機の後熱風乾燥機を使用する方法などが挙げられる。

【0036】（高シス共役ジエン系ゴム組成物）本発明の高シス共役ジエン系ゴム組成物は、イオウ含有フェノール系安定剤を生成した共役ジエン系ゴム 100 重量部に対して、通常 0.01～5 重量部、好ましくは 0.03～2 重量部、より好ましくは 0.05～1 重量部配合したものである。

【0037】イオウ含有フェノール系安定剤は、一般式 1

【化 3】



（式中、 R^1 、 R^3 は、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}^5$ を表し、 R^5 は炭素数 20 以下のアルキル基を表し、 R^2 、 R^4 は水素原子または炭素数 15 以下のアルキル基を表す）で示される老化防止剤である。

【0038】式中の R^2 と R^4 は水素原子または炭素数 15 以下のアルキル基であって、そのようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、1,1,3,3-テトラメチルオクチル基、2-エチルヘキシル基、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル基、1,1,5,5,9,9-ヘキサメチルデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-オクタデシル基などが挙げられ、好ましくは *n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、または *n*-テトラデシル基である。

【0039】式中の R^1 と R^3 は、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}^5$ を表される基であって、 R^5 は炭素数 20 以下のアルキル基を表す。そのようなアルキル基としては、 R^2 、 R^4 の例として例示されたアルキル基や、*n*-オクタデシル基や *n*-ノナデシル基などが例示される。

【0040】イオウ含有フェノール系安定剤としては、具体的には、2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール、2, 4-ビス(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルチオメチル)-6-メチルフェノール、2, 4-ビス(1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルヘキシルチオメチル)-6-メチルフェノール、2, 4-ビス[1, 1, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプチル(4)-イルチオメチル]-6-メチルフェノール、2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-ter-ブチルフェノール、2, 4-ビス(n-ドデシルチオメチル)-6-ter-ブチルフェノールなどの2-アルキルチオメチル-4-アルキルチオメチル-6-アルキルフェノール類； 2, 4-ビス(2'-エチルヘキシルチオメチル)-3-メチル-6-ter-ブチルフェノール、2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-3, 6-ジメチルフェノール、2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-3-メチル-6-ter-ブチルフェノール、2, 4-ビス(n-ドデシルチオメチル)-3-メチル-6-ter-ブチルフェノールなどの2-アルキルチオメチル-3-メチル-4-アルキルチオメチル-6-アルキルフェノール類； が挙げられ、特に好ましいのは、2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールである。この化合物は、市販されている(チバガイギー社製、イルガノックス1520)。

【0041】また、本発明の目的、効果を阻害しない範囲であれば、他の老化防止剤を併用してもよい。そのような老化防止剤としては、例えば、上記のイオウ含有フェノール系安定剤以外のフェノール系安定剤、イオウ系安定剤、リン系安定剤などが例示される。

【0042】フェノール系安定剤は、特開平4-252243号公報などで公知のものである。フェノール系安定剤としては、例えば、2, 6-ジ-ter-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-ter-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-ter-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2, 6-ジ-ter-ブチル-4-イソブチルフェノール、2-ter-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、2, 4, 6-トリシクロヘキシルフェノール、2, 6-ジ-ter-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 6-ジ-フェノール-4-オクタデシルオキシフェノール、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-ter-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-ter-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]-メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-ter-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどが例示される。

【0043】イオウ含有フェノール系安定剤以外のイオウ系安定剤としては、例えば、ジラウリルチオジプロピ

オネート、ジステアリルチオジプロピオネート、アミルチオグリコレート、1, 1'-チオビス(2-ナフトール)、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジステアリル-β, β'-チオジプロピオネートなどが例示される。

【0044】リン系安定剤も公知のものであり、例えば、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルフォスファイト)、トリス(2, 4-ジ-ter-ブチルフェニル)フォスファイトなどが例示される。

【0045】本発明においては、老化防止剤は、必ずしも一種類である必要はなく、複数種類を併用してもよい。配合量は、本発明の目的、効果を阻害するものでない限り、特に限定されない。

【0046】(樹脂用改質剤) 本発明の樹脂用改質剤は、上記高シス共役ジエン系ゴム組成物を有効成分とし、特に、耐衝撃性の改質剤(強靱化剤)として有用である。

【0047】本発明の樹脂用改質剤には、上記高シス共役ジエン系ゴム組成物中のゴム成分である高シス共役ジエン系ゴム以外に、樹脂の強靱化剤として通常使用されるゴムを添加する事ができる。

【0048】添加できるゴムとしては、例えば、本発明の高シス共役ジエン系ゴム組成物に含有されていない高シス共役ジエン系ゴム、低シスポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム、ポリイソプレンゴム、天然ゴムなどが挙げられる。これらのゴムは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いる事ができ、その使用量は、上記高シス共役ジエン系ゴム組成物に含有されているゴム成分を含めた樹脂用改質剤に含有されている全ゴム成分中の通常40重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。

【0049】本発明の樹脂用改質剤は、本発明の共役ジエン系共重合体ゴム組成物の構成成分以外に、必要に応じて、樹脂工業で通常使用される配合剤を添加することができる。使用できる配合剤の具体例としては、例えば、ミネラルオイル、流動パラフィン、有機ポリシロキサン、有機または無機の充填剤、安定剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、離型剤、帯電防止剤、難燃剤などが挙げられる。これらの配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その使用量は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

【0050】有機または無機の充填剤としては、繊維状または粉粒状の充填剤があり、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウ

ム、亜硫酸カルシウム、クルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ポロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを挙げることができる。

【0051】難燃剤としては、特に制約はなく、通常ハロゲン系難燃剤が用いられる。ハロゲン系難燃剤としては、塩素系および臭素系の種々の難燃剤が使用可能であるが、難燃化効果、成形時の耐熱性、樹脂への分散性、樹脂の物性への影響などの面から臭素系難燃剤が好ましい。臭素系難燃剤としては、例えば、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモエチルベンゼン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモジフェニル、ヘキサブロモジフェニルオキシド、オクタブロモジフェニルオキシド、デカブロモジフェニルオキシド、ペンタブロモシクロヘキサン、テトラブロモビスフェノールAおよびその誘導体【例えば、テトラブロモビスフェノールAービス（ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールAービス（2，3-ジブロモプロピルエーテル）、テトラブロモビスフェノールAービス（プロモエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールAービス（アリルエーテル）など】、テトラブロモビスフェノールSおよびその誘導体【例えば、テトラブロモビスフェノールSービス（ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールSービス（2，3-ジブロモプロピルエーテル）など】、テトラブロモ無水フタル酸およびその誘導体【例えば、テトラブロモフタルイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミドなど】、エチレンビス（5，6-ジブロモノルボルネン-2，3-ジカルボキシイミド）、トリスー（2，3-ジブロモプロピル-1）-イソシアヌレート、ヘキサクロロシクロペンタジエンのディールス・アルダー反応の付加物、トリブロモフェニルグリシジルエーテル、トリブロモフェニルアクリレート、エチレンビストリブロモフェニルエーテル、エチレンビスペンタブロモフェニルエーテル、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキシド、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、ポリペンタブロモベンジルアクリレート、オクタブロモナフタレン、ヘキサブロモシクロデカン、ビス（トリブロモフェニル）フマルアミド、N-メチルヘキサブロモジフェニルアミンなどが挙げられる。

【0052】難燃剤の添加量は、共役ジエン系ゴム100重量部に対して、通常3～150重量部、好ましくは10～140重量部、より好ましくは15～120重量部である。

【0053】難燃剤の難燃化効果をより有効に発揮させるための難燃助剤として、例えば、三酸化アンチモン、

五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、三塩化アンチモンなどのアンチモン系難燃助剤を用いることができる。これらの難燃助剤は、難燃剤100重量部に対して、通常1～30重量部、好ましくは2～20重量部の割合で使用する。

【0054】これらのゴムや配合剤と共役ジエン系ゴムとの混合は、1軸または2軸などの押出機、バンバリーミキサー、ロール、ニーダーなどの各種混練装置を用いて行ってもよいし、また、共役ジエン系ゴムの重合反応混液中に添加した後、配合剤などと混合された共役ジエン系ゴムを組成物として凝固させ、回収してもよい。

【0055】（樹脂組成物）本発明の樹脂組成物は、樹脂成分と、本発明の共役ジエン系ゴム組成物とを含有するものである。

【0056】本発明の共役ジエン系ゴム組成物は樹脂用改質剤として、幅広い樹脂に対して適用が可能である。改質される樹脂成分の具体例としては、例えば、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、マレイン酸樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂などの熱硬化性樹脂； アクリロニトリル-アクリレート-スチレン樹脂、アクリロニトリル-エチレン-スチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ハイインパクトポリスチレン樹脂、メチルメタクリレート-スチレン樹脂などのポリ芳香族ビニル系樹脂； ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂； ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステルなどのエンジニアリングプラスチック； などを挙げることができる。これらの中でも、ポリ芳香族ビニル系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテルなどが好ましく、ポリ芳香族ビニル系樹脂が特に好ましい。これらの樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0057】樹脂成分に対する本発明の共役ジエン系ゴム組成物の配合割合は、使用目的や組成物中の（a）共役ジエン系ゴムの種類や他の配合剤などとの量比によって適宜選択されるが、樹脂成分100重量部に対して、（a）共役ジエン系ゴムが通常0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部、より好ましくは3～15重量部になる範囲である。本発明の共役ジエン系ゴムの配合割合がこの範囲であるときに、耐衝撃性の改善効果が高く、しかも光沢や透明などの外観特性や引張強度・剛性などの樹脂本来の物性の低下も少なく好適である。なお、本発明の樹脂改質剤を使用する場合は、樹脂改質剤中の（a）共役ジエン系ゴムがこの配合割合になるように、樹脂改質剤を配合すればよい。

【0058】本発明の樹脂組成物の製造方法は、特に制限はなく、例えば、樹脂成分と本発明の共役ジエン系ゴ

ム組成物または本発明の樹脂改質剤とを機械的に混合することによって行うことができる。また、例えば、樹脂成分がポリ芳香族ビニル系樹脂の場合には、(a) 共役ジエン系ゴムまたは樹脂改質剤の存在下で、芳香族ビニル単量体、または芳香族ビニル単量体とそれと共重合可能な他の単量体との混合物を重合することによって容易に行うことができる。(a) 共役ジエン系ゴムの存在下に重合した場合の (b) イオウ含有フェノール系安定剤のように、(a) 共役ジエン系ゴムまたは樹脂改質剤に含有されていなかったり、量的に不足していたりする他の配合剤は、重合時に添加し混合しても、別個に混合してもよい。例えば、(a) 共役ジエン系ゴムと (b) イオウ含有フェノール系安定剤を重合開始前に重合反応液に添加して樹脂を重合しても、(a) 共役ジエン系ゴムを重合開始前に重合反応液に添加して樹脂を重合し、その後に (b) イオウ含有フェノール系安定剤を機械的に樹脂に混合して配合してもよい。

【0059】芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、*o*-クロルスチレン、*m*-クロルスチレン、*p*-クロルスチレン、*p*-プロモスチレン、2-メチル-1, 4-ジクロルスチレン、2, 4-ジプロモスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。これらの芳香族ビニル単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0060】芳香族ビニル単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどの不飽和ニトリル単量体；メタクリル酸メチルエステル、アクリル酸メチルエステルなどの(メタ)アクリル酸エステル単量体；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和脂肪酸単量体；フェニルマレイミドなどが挙げられる。これらの中でも、不飽和ニトリル単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体、不飽和脂肪酸単量体が好ましく、不飽和ニトリル単量体が特に好ましい。これらの芳香族ビニル単量体と共重合可能な他の単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0061】芳香族ビニル単量体とそれと共重合可能な他の単量体との使用割合は、用途に応じて適宜選択されるが、[芳香族ビニル単量体]：[他の単量体]の重量比で、通常20：80～100：0、好ましくは40：60～100：0、より好ましくは60：40～100：0の範囲である。

【0062】ポリ芳香族ビニル系樹脂の重合方法は、格別に制限はないが、通常ラジカル重合で行われる。重合

様式は、格別の限定はなく、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、塊状-懸濁二段重合法などの多段重合法などが挙げられ、これらの中でも、塊状重合法および塊状-懸濁二段重合法が好ましい。特に、塊状重合法は、塊状連続重合法が好ましい。

【0063】塊状連続重合法により本発明の樹脂組成物を製造する場合には、例えば、本発明の樹脂組成物を、芳香族ビニル単量体、または芳香族ビニル単量体とそれと共重合可能な他の単量体との混合物に溶解させ、必要に応じて、希釈溶剤、流動パラフィン、ミネラルオイルなどの内部潤滑剤、酸化防止剤、連鎖移動剤などを加える。無触媒重合の場合には、通常80～200℃において加熱重合し、触媒重合の場合には、重合触媒の存在下に通常20～200℃において重合する。単量体(芳香族ビニル単量体、または芳香族ビニル単量体とそれと共重合可能な他の単量体との混合物)の重合転化率が通常60重量%以上、好ましくは60～90重量%になったところで重合を停止する。本発明の場合、触媒重合が好ましい。

【0064】重合触媒は、重合方法に応じて適宜選択されるが、ラジカル重合の場合には、通常、有機過酸化化物やアゾ系触媒が用いられ、好ましくは有機過酸化化物である。有機過酸化化物としては、例えば、1, 1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)-8, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのペルオキシケタール類；ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサンなどのジアルキルペルオキシド類；ベンゾイルペルオキシド、*m*-トルオイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類；ジメチルスチルペルオキシジカーボネートなどのペルオキシカーボネート類；*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネートなどのパーオキシエステル類；シクロヘキサノンペルオキシドなどのケトンペルオキシド類；*p*-メンタヒドロペルオキシドなどのヒドロパーオキシド類；などが挙げられる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。重合触媒の使用量は、単量体100重量部に対して、通常0.001～5重量部、好ましくは0.005～3重量部、より好ましくは0.01～1重量部である。

【0065】希釈溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環式炭化水素類；*n*-ブタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；メチルイソプロピルケトンなどのケトン類；などが挙げられ、芳香族炭化水素類が好ましい。これらの希釈溶剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられ、その使用量は、全単量体の通常0～25重

量%である。

【0066】連鎖移動剤としては、例えば、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類； 1-フェニルブチル-2-フルオレン、ジペンテンなどのテルペン類； クロロホルムなどのハロゲン化合物； α -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。

【0067】重合操作終了後、生成した樹脂組成物は、常法に従って、例えば、加熱減圧による溶媒除去、あるいは揮発物除去設計された押出装置を用いて押し出すことにより、未反応モノマーや希釈溶剤などを除去し回収することができる。得られた樹脂組成物は、必要により、ペレット化または粉末化して実用に供される。

【0068】塊状-懸濁重合法においては、通常、塊状重合法と同様にして単体の重合転化率が30~50重量%に達するまで部分的に重合を行い、次いで、この部分的に重合した重合溶液をポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどの懸濁安定剤、および/またはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの界面活性剤の存在下で、水中に懸濁して反応を完結させる。生成した耐衝撃性樹脂組成物は、濾過分離、遠心分離などの方法により単離し、水洗、乾燥を行い、必要に応じてペレット化または粉末化する。

【0069】本発明の樹脂組成物において、樹脂マトリックス中の(a)共役ジエン系ゴムなどのゴムの平均粒子径は、格別制限されないが、通常0.01~10 μ m、好ましくは0.1~5 μ m、より好ましくは0.5~3 μ mの範囲内にあるときに、耐衝撃性の向上が著しく好適である。

【0070】

【実施例】以下に、実施例、および参考例を挙げて、本発明について具体的に説明する。

【0071】実施例1

(ポリブタジエンゴム組成物Aの製造) あらかじめ、洗浄乾燥し、窒素置換を行った、攪拌器・リフラックスコンデンサーおよびジャケット付きの250リットルのステンレス製重合反応容器を2基直列につなぎ、以下のようにして連続重合を行った。

【0072】トルエン15重量%、2-ブテン60重量%、および1,3-ブタジエン25重量%の混合液を毎時70kgの割合で連続的に重合反応器に供給しながら、同じ供給配管A中に、極性化合物として水の350ppmトルエン溶液と有機アルミニウム化合物としてジエチルアルミニウムモノクロライドの5%トルエン溶液を、毎時それぞれ6.03kgと630g、連続供給した。

【0073】また、別の供給配管から反応容器中に、遷移金属化合物としてナフテン酸ニッケルの0.1重量%トルエン溶液を毎時700kg連続的に供給し、20℃、滞留時間2時間になるように調節して連続重合を4

8時間行った。2基目の重合反応器から生成したシースー1,4-ポリブタジエンの反応混合物を連続的に抜き出して、重合反応転化率を調べたところ、35%で定常状態となった。

【0074】定常的になった後、2基目の重合反応容器からパイプラインを通して重合反応容器中の液量が一定になるように連続的に抜き出したゴム溶液に、重合停止剤としてメタノールの4重量%トルエン溶液とイオウ含有フェノール系安定剤として2,4-ビス(*n*-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール(イルガノックス1520、チバガイギー製)の4重量%トルエン溶液を、毎時それぞれ250gと306g、連続的に添加し、ラインミキサーにて混合した。この混合液に12kg/cm²(ゲージ圧)のスチームを毎時100kg吹き込み、800リットルの凝固タンクにこのゴムを連続的に受け入れ、同時に攪拌しながらゴムと水の重量比が4/96になるように水を添加して、スチームストリッピングを行って、溶媒や未反応モノマーを回収し、ゴム凝固物と水の混合物を得た。この混合物の一部を取り出し、デカンテーションにて、ゴム凝固物として1kg取り出し、減圧乾燥により乾燥し、ポリブタジエンゴム組成物Aを得た。なおこのスチームストリッピング帯の水にNaOHの10%水溶液を水に連続的に添加して、デカンテーションによりゴム凝固物を除去した水のpHが8~9になるように調製した。また、この水を分析したところ、2,4-ビス(*n*-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールは検出できなかった。

【0075】(ポリスチレン樹脂組成物の製造) 攪拌装置つきステンレス製反応機で、試料としてポリブタジエンゴム組成物A180gをスチレンモノマー1820gに溶解させた後、連鎖移動剤(*n*-ドデシルメルカプタン)をスチレンモノマーに対し250ppmの割合で添加し、130℃で1時間20分攪拌し塊状重合を行った。次いで、内容物を取り出し、この内容物1250gとポリビニルアルコール2%水溶液3750gを8リットルの攪拌装置つきステンレス製反応容器に入れ、70℃に昇温した。次に、ベンゾイルパーオキサイド2.5gとジクミルパーオキサイド1.26gを添加し、70℃で1時間、90℃で1時間、110℃で1時間、130℃で4時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、得られた耐衝撃性ポリスチレン樹脂組成物aをろ過、回収し水洗い後、60℃で6時間減圧乾燥した。

【0076】(ポリスチレン樹脂組成物の特性) 得られたポリスチレン樹脂組成物aを、180℃のロールで練りシート状に成形し、シートペレタイザーでペレット状にした。このペレットを用いて、低温IZOD衝撃強度を測定し、得られたペレットを押し出し機にて幅50cm、厚み0.10mmのシートにし、色調とフィッシュアイ等級を測定し、その結果を表1に示す。

【0077】実施例2

(ポリブタジエンゴム組成物Bの製造) 分子量調節剤として1, 2-ブタジエンの5重量%トルエン溶液およびゲル化防止剤としてオルト蟻酸トリメチルの0.3重量%トルエン溶液を毎時それぞれ350gおよび146g、極性化合物としての水、有機アルミニウム化合物としてのジエチルアルミニウムモノクロライドと共に供給し、水の350ppmトルエン溶液の供給量を毎時4.57kgに変え、遷移金属化合物としてナフテン酸ニッケルに代えオクテン酸コバルトの0.1重量%トルエン溶液を毎時560g連続供給、さらに停止剤としてメタノールの4重量%トルエン溶液とイオウ含有フェノール系安定剤としての4重量%トルエン溶液を毎時それぞれ250gと464gに変える以外は、実施例1のポリブタジエンゴム組成物Aの製造と同様に処理したところ、重合反応転化率が53%で定常状態となり、ポリブタジエンゴム組成物Bを得た。なお、デカンテーション後の水中に2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールは検出されなかった。ポリブタジエンゴム組成物Bの溶液粘度、シス含量などを表1に示す。

【0078】(ポリスチレン樹脂組成物の製造と特性) ポリブタジエンゴム組成物Aに代えてポリブタジエンゴム組成物Bを用いる以外は実施例1のポリスチレン樹脂組成物の製造と同様にポリスチレン樹脂組成物bを得、実施例1のポリスチレン樹脂組成物の特性と同様にして調べた特性を表1に示す。

【0079】実施例3

(ポリブタジエンゴム組成物Cの製造) 分子量調節剤1, 2-ブタジエンの5重量%トルエン溶液、極性化合物水の350ppmトルエン溶液、および遷移金属化合物オクテン酸コバルトの0.1重量%トルエン溶液の供給量を、毎時それぞれ630g、5.37kgおよび875gに変え、イオウ含有フェノール系安定剤の供給を2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールの40重量%トルエン溶液毎時1.14kg連続供給に変える以外は、実施例2のポリブタジエンゴム組成物Bの製造と同様に処理したところ、重合反応転化率が65%で定常状態となり、ポリブタジエンゴム組成物Cを得た。なお、デカンテーション後の水中に2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールは検出されなかった。ポリブタジエンゴム組成物Cの溶液粘度、シス含量を表1に示す。

【0080】(ポリスチレン樹脂組成物の製造と特性) ポリブタジエンゴム組成物Aに代えてポリブタジエンゴム組成物Cを用いる以外は実施例1のポリスチレン樹脂組成物の製造と同様にポリスチレン樹脂組成物cを得、実施例1のポリスチレン樹脂組成物の特性と同様にして調べた特性を表1に示す。

【0081】実施例4

(ポリブタジエンゴム組成物Dの製造) イオウ含有フェノール系安定剤の供給を2, 4-ビス(n-オクチルチ

オメチル)-6-メチルフェノールの4重量%を毎時14.2g連続供給に変える以外は、実施例3のポリブタジエンゴム組成物Cの製造と同様に処理したところ、重合反応転化率が65%で定常状態となり、ポリブタジエンゴム組成物Dを得た。なお、デカンテーション後の水中に2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールは検出されなかった。ポリブタジエンゴム組成物Dの溶液粘度、シス含量などを表1に示す。

【0082】(ポリスチレン樹脂組成物の製造と特性) ポリブタジエンゴム組成物Aに代えてポリブタジエンゴム組成物Dを用いる以外は実施例1のポリスチレン樹脂組成物の製造と同様にポリスチレン樹脂組成物dを得、実施例1のポリスチレン樹脂組成物の特性と同様にして調べた特性を表1に示す。

【0083】実施例5

(ポリブタジエンゴム組成物Eの製造) イオウ含有フェノール系安定剤の供給を2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールの4重量%を毎時569g連続供給に変える以外は、実施例3のポリブタジエンゴム組成物Cの製造と同様に処理したところ、重合反応転化率が65%で定常状態となり、ポリブタジエンゴム組成物Eを得た。なお、デカンテーション後の水中に2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールは検出されなかった。ポリブタジエンゴム組成物Eの溶液粘度、シス含量などを表1に示す。

【0084】(ポリスチレン樹脂組成物の製造と特性) ポリブタジエンゴム組成物Aに代えてポリブタジエンゴム組成物Eを用いる以外は実施例1のポリスチレン樹脂組成物の製造と同様にポリスチレン樹脂組成物eを得、実施例1のポリスチレン樹脂組成物の特性と同様にして調べた特性を表1に示す。

【0085】実施例6

(ポリブタジエンゴム組成物Fの製造) 実施例1のポリブタジエンゴム組成物Aの製造と同様に重合し、重合反応転化率が35%で定常状態となった後の反応混合物を連続的に抜き出し、停止剤とイオウ含有フェノール系安定剤を連続添加して得られた反応混合物1をラインミキサーで混合するまでの工程を行い、以後のスチームストリップング、デカンテーション、乾燥を行うことなく、10m3のタンクに一時保存した。

【0086】実施例2のポリブタジエンゴム組成物Bの製造と同様に重合し、重合反応転化率が53%で定常状態となった後の反応混合物を連続的に抜き出し、停止剤とイオウ含有フェノール系安定剤を連続添加して得られた反応混合物2をラインミキサーで混合するまでの工程を行い、以後のスチームストリップング、デカンテーション、乾燥を行うことなく、10m3のタンクに一時保存した。

【0087】反応混合物1と反応混合物2を、重合体換算で重量比40:100になるように混合し、この混合

21

物に 1 2 k g / c m² (ゲージ圧) のスチームを毎時 1 0 0 k g 吹き込み、8 0 0 リットルの凝固タンクにこのゴムを連続的に受け入れ、同時に攪拌しながらゴムと水の重量比が 4 / 9 6 になるように水を添加して、スチームストリッピングを行って、溶媒や未反応モノマーを回収し、ゴム凝固物と水の混合物を得た。なおこのスチームストリッピング帯の水の p H が 8 ~ 9 の間に安定するように、N a O H の 1 0 % 水溶液をスチームストリッピング帯の水に連続的に添加した。この混合物の一部を取り出し、デカンテーションにて、ゴム凝固物として 1 k g 取り出し、減圧乾燥により乾燥し、ポリブタジエンゴム組成物 F を得た。なお、デカンテーション後の水中に

22

2, 4 - ビス (n - オクチルチオメチル) - 6 - メチルフェノールは検出されなかった。ポリブタジエンゴム組成物 F の溶液粘度、シス含量などを表 1 に示す。

【 0 0 8 8 】 (ポリスチレン樹脂組成物の製造と特性)
ポリブタジエンゴム組成物 A に代えてポリブタジエンゴム組成物 F を用いる以外は実施例 1 のポリスチレン樹脂組成物の製造と同様にポリスチレン樹脂組成物 f を得、実施例 1 のポリスチレン樹脂組成物の特性と同様にして調べた特性を表 1 に示す。

【 0 0 8 9 】

【表 1】

表1

ポリブタジエンゴム組成物	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
分子重量調節剤	A	B	C	D	E	F
1,2-ブタジエン5重量%トルエン溶液流量(g/hour)	0	350	630	630	630	0
0.3重量%トルエン溶液流量(g/hour)	0	146	146	146	146	0
極性化合物	6.06	4.57	5.37	5.37	5.37	6.06
水350ppmトルエン溶液流量(kg/hour)	630	630	630	630	630	630
有機/無機化合物	—	—	—	—	—	—
シエチルアルミニウムモノクロライド5重量%トルエン溶液流量(g/hour)	—	—	—	—	—	—
遷移金属化合物	—	—	—	—	—	—
オクテン酸n-オクチル0.1重量%トルエン溶液流量(g/hour)	—	—	—	—	—	—
ナフテン酸n-オクチル0.1重量%トルエン溶液流量(g/hour)	700	—	—	—	—	—
定常状態の重合反応転化率(%)	35	53	65	65	65	35
イオン含有フェノール系安定剤	—	—	—	—	—	—
2,4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェニル4重量%トルエン溶液流量(g/hour)	306	464	—	14.2	569	306
40重量%トルエン溶液流量(kg/hour)	—	—	1.14	—	—	—
停止剤/メタノール4重量%トルエン溶液流量(g/hour)	250	250	250	250	250	250
ポリブタジエンゴム100重量部に対する老化防止剤量(重量部)	0.2	0.2	4	0.005	0.2	40:100で2種を混合
溶液粘度(cps)	3	550	100	100	100	0.2
シス含量(重量%)	83	97	97	97	97	98
ポリスチレン樹脂組成物	a	b	c	d	e	f
低温ZOD衝撃強度	110	124	125	125	127	123
色調	48	56	85	49	51	48
フィッシュアイ等級	○	△	◎	△	◎	◎

【0090】比較例1

イオン含有フェノール系安定剤に代えて安定剤n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(イルガノックス1076、チバガイギー製)と安定剤トリスノニルフェニルフォスファイト等重量混合物の4重量%トルエン溶液を毎時569g連続供給する以外は、実施例

3のポリブタジエンゴム組成物Cの製造と同様に処理したところ、重合反応転化率が65%で定常状態となり、ポリブタジエンゴム組成物Gを得た。なお、デカンテーション後の水中には添加した安定剤は検出されなかった。ポリブタジエンゴム組成物Gの溶液粘度、シス含量などを表2に示す。

【0091】(ポリスチレン樹脂組成物の製造と特性)

ポリブタジエンゴム組成物Aに代えてポリブタジエンゴム組成物Gを用いる以外は実施例1のポリスチレン樹脂組成物の製造と同様にポリスチレン樹脂組成物gを得、実施例1のポリスチレン樹脂組成物の特性と同様にして調べた特性を表2に示す。

【0092】比較例2

イオウ含有フェノール系安定剤に代えて安定剤2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールと安定剤トリス-ノニルフェニルフォスファイト等重量混合物の4重量%トルエン溶液を毎時569g連続供給する以外は、実施例3のポリブタジエンゴム組成物Cの製造と同様に処理したところ、重合反応転化率が65%で定常状態となり、ポリブタジエンゴム組成物Hを得た。なお、デカンテーション後の水中に添加した安定剤は検出されなかった。ポリブタジエンゴム組成物Hの溶液粘度、シス含量などを表2に示す。

【0093】(ポリスチレン樹脂組成物の製造と特性) ポリブタジエンゴム組成物Aに代えてポリブタジエンゴム組成物Hを用いる以外は実施例1のポリスチレン樹脂組成物の製造と同様にポリスチレン樹脂組成物hを得、実施例1のポリスチレン樹脂組成物の特性と同様にして調べた特性を表2に示す。

【0094】比較例3

イオウ含有フェノール系安定剤として、2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールの40重量%トルエン溶液を毎時2, 28kg連続供給する以外は、実施例3のポリブタジエンゴム組成物Cの製造と同様に処理したところ、重合反応転化率が65%で定常状態となり、ポリブタジエンゴム組成物Iを得た。なお、デカンテーション後の水中に2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールは検出されなかった。ポリブタジエンゴム組成物Iの溶液粘度、シス含量などを表2に示す。

【0095】(ポリスチレン樹脂組成物の製造と特性) ポリブタジエンゴム組成物Aに代えてポリブタジエンゴム組成物Iを用いる以外は実施例1のポリスチレン樹脂組成物の製造と同様にポリスチレン樹脂組成物iを得、実施例1のポリスチレン樹脂組成物の特性と同様にして調べた特性を表2に示す。

【0096】比較例4

洗浄乾燥し、窒素置換を行った、攪拌器・リフラックスコンデンサーおよびジャケット付きの250リットルのステンレス製重合反応容器を2基直列につなぎ、以下の

ようにして連続重合を行った。

【0097】シクロヘキサン75重量%、1, 3-ブタジエン25重量%の混合液を毎時70kgの割合で連続的に重合反応器に供給しながら、供給配管中に、n-BuLiの1重量%シクロヘキサン溶液、分子量調節剤として1, 2-ブタジエンの1重量%シクロヘキサン溶液、テトラメチルエチレンジアミンの0.1重量%シクロヘキサン溶液、およびジビニルベンゼンの1重量%シクロヘキサン溶液をそれぞれ毎時980g、744g、1050g、および490g、連続的に供給し、20℃、滞留時間2時間になるように調節して連続重合を48時間行った。2基目の重合反応器から生成したポリブタジエンの反応混合物を連続的に抜き出して、重合反応転化率を調べたところ、98%で定常状態となった。

【0098】定常的になった後、2基目の重合反応容器からパイプラインを通して連続的に抜き出したゴム溶液に、停止剤としてメタノールの1重量%トルエン溶液、イオウ含有フェノール系安定剤として2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールの10重量%トルエン溶液をそれぞれ毎時980gと350g、連続的に添加し、ラインミキサーにて混合した。この混合液に12kg/cm²(ゲージ圧)のスチームを毎時100kg吹き込み、800リットルの凝固タンクにこのゴムを連続的に受け入れ、同時にゴムと水の重量比が4/96になるように攪拌しながら水を添加して、スチームストリッピングを行って、溶媒や未反応モノマーを回収し、ゴム凝固物と水の混合物を得た。この混合物を連続的に抜き出し、10メッシュの金網を用いて水とゴム凝固物を分離した。得られたゴム凝固物を押出乾燥機を用いて乾燥し、ポリブタジエンゴム組成物Jを得た。なお、水とゴム凝固物の分離後の水中に2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールは検出されなかった。ポリブタジエンゴム組成物Jの溶液粘度、シス含量などを表2に示す。

【0099】(ポリスチレン樹脂組成物の製造と特性) ポリブタジエンゴム組成物Aに代えてポリブタジエンゴム組成物Jを用いる以外は実施例1のポリスチレン樹脂組成物の製造と同様にポリスチレン樹脂組成物jを得、実施例1のポリスチレン樹脂組成物の特性と同様にして調べた特性を表1に示す。

【0100】

【表2】

表2

ポリブタジエンゴム組成物	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	G	H	I	J
トルエン/2-ブテン/1,3-ブタジエン(重量比15/60/25)流量(kg/hour)	70	70	70	—
シクロヘキサン/1,3-ブタジエン(重量比75/25)流量(kg/hour)	—	—	—	70
分子量調整剤 1,2-ブタジエン	—	—	—	—
5重量%トルエン溶液流量(g/hour)	630	630	630	—
1重量%シクロヘキサン溶液流量(g/hour)	—	—	—	—
ゲル化防止剤 オルトラポックス0.3重量%トルエン溶液流量(g/hour)	146	146	146	744
極性化合物 水350ppmトルエン溶液流量(kg/hour)	5.37	5.37	5.37	—
有機アルミニウム化合物 ジェチルアルミニウムモノプロパイト5重量%トルエン溶液流量(g/hour)	630	630	630	—
n-Bul11重量%シクロヘキサン溶液流量(g/hour)	—	—	—	—
テトラエチルジシラン0.1重量%溶液流量(g/hour)	—	—	—	980
ジビニルベンゼン1重量%溶液流量(g/hour)	—	—	—	1050
遷移金属化合物 オクタン酸コハル0.1重量%トルエン溶液流量(g/hour)	875	875	875	490
定常状態の重合反応転化率(%)	65	65	65	98
老化防止剤(表中の数値は重量混合比)	—	—	—	—
n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート	1	0	0	0
2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	0	1	0	0
トリスノニルフェニルフォスファイト	1	1	0	0
2,4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール	0	0	1	1
老化防止剤4重量%トルエン溶液流量(g/hour)	569	569	—	—
老化防止剤10重量%トルエン溶液流量(g/hour)	—	—	—	—
老化防止剤40重量%トルエン溶液流量(kg/hour)	—	—	2.28	350
停止剤 メタノール	—	—	—	—
1重量%トルエン溶液流量(g/hour)	—	—	—	980
4重量%トルエン溶液流量(g/hour)	250	250	250	—
ポリブタジエンゴム100重量部に対する老化防止剤量(重量部)	0.2	0.2	8	0.2
溶液粘度(cps)	100	100	100	100
シス含量(重量%)	97	97	97	35
ポリスチレン樹脂組成物	g	h	i	j
低温IZOD衝撃強度	125	124	121	100
色調	50	69	100	120
フィッシュアイ等級	x	x	◎	○

【0101】なお、ポリブタジエンゴム組成物の溶液粘度は、5重量%スチレン溶液について、オストワルド型粘度計を用いて25℃にて測定し、シス含量は赤外分光光度計(日本分光株式会社製、IR-700)を用いて、赤外線吸収スペクトル測定を行い、モレロ法により算出した。

【0102】また、低温衝撃強度はJIS K7110に準じて、-30℃で測定し、比較例8の値を100とする指数で表した。数値が大きいくほど好ましい。色調は、樹脂組成物ペレットを30mm×40mm×3mm成形用金型を用い、射出成形機(山城精機社製、SAV

40 -30/30; 金型温度50℃、ノズル先端温度240℃)で射出成形して試験片を作成し、測定装置(SMカラーコンピュータ、モデルSM-4、スガ試験機株式会社製)を用いてYI(イエローインデックス)の値として測定し、比較例7の値を100とする指数で表した。数値が小さいほど黄味が薄く、よい色調となる。フィッシュアイ等級は、シートの外観を目視し、直径0.3mm以上のフィッシュアイがシート1m²あたり0~10個のものを◎、10~20個のものを○、21~30個のものを△、30個以上のものを×と評価した。

【0103】実施例5と比較例1、2とを比較すると、

安定剤の種類が異なるのみであり、イオウ含有フェノール系安定剤を使用した場合とそれ以外の安定剤を使用した場合では、ポリスチレン樹脂組成物のフィッシュアイの発生の度合いが異なり、イオウ含有フェノール系安定剤を使用することでフィッシュアイの発生が少なくなることがわかる。

【0104】同じく実施例3、4、5と比較例3とを比較すると、同じイオウ含有フェノール系安定剤を使用しているにもかかわらず、イオウ含有フェノール系安定剤の量が多すぎると、色調に問題が生じることがわかる。

【0105】さらに、比較例4は、全共役ジエン化合物単位中のシス結合単位が少ないと、イオウ含有フェノール系安定剤を配合しても、色調に問題が生じ、低温IZOD衝撃強度も低いことがわかる。

【0106】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、さまざまな耐衝撃性が要求される分野で使用可能であるが、特に、低温での耐衝撃性に優れ、冷蔵庫や冷凍庫内で内壁、寒冷地での安全防護柵、寒冷地用家電ハウジング、寒冷地用車輛などに好適である。また、本発明の樹脂組成物は、色調に優れ、配合する樹脂改質剤中のゴム成分の耐熱劣化性に優れることから、樹脂の成型時のゴム成分の加熱による分解などが原因となるフィッシュアイも発生しにくい。

【0107】（態様）本発明の態様としては、（1）

（a）共役ジエン化合物を不活性有機溶媒中で、遷移金属化合物、有機アルミニウム化合物、および極性化合物を含む重合触媒系を用いて重合した、全共役ジエン化合物単位中のシス結合単位が80%以上である共役ジエン系ゴム100重量部と、（b）一般式1で表されるイオウ含有フェノール系安定剤0.01～5.0重量部からなる共役ジエン系ゴム組成物、（2）共役ジエン化合物が、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（すなわち、イソプレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどから選ばれる1種、または2種以上の組み合わせである（1）記載の共役ジエン系ゴム組成物、（3）共役ジエン化合物が1, 3-ブタジエンである（1）、または（2）記載の共役ジエン系ゴム組成物、（4）全繰返し単位の内、共役ジエン化合物由来の繰返し単位が50重量%以上である

（1）～（3）のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム組成物、（5）全繰返し単位の内、共役ジエン化合物由来の繰返し単位が90重量%以上である（1）～

（4）のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム組成物、

（6）（b）イオウ含有フェノール系安定剤が2, 4-ビス（*n*-オクチルチオメチル）-6-メチルフェノールである（1）～（5）のいずれかに記載の共役ジ

ン系ゴム組成物、

【0108】（7）（a）共役ジエン系ゴム、または（a）共役ジエン系ゴムと（b）イオウ含有フェノール系安定剤からなる共役ジエン系ゴム組成物を、重合反応液から回収するに際し、スチームストリッピング工程後の脱水工程において脱水された水のpHを6～12に調整する（1）～（6）のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法、（8）脱水工程において脱水された水のpHを8～9に調整する（7）記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法、（9）中和剤をスチームストリッピング工程のストリッピング帯の水に添加する（7）または（8）記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法、（10）中和剤を重合反応液に添加する

（7）または（8）記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法、（11）中和剤が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩基性酸化物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、強アルカリと弱酸の塩、アンモニア、含窒素有機化合物から選ばれた1種以上のものである（7）～（10）のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法、（12）遷移金属化合物、有機アルミニウム化合物、および極性化合物を含む重合触媒系を用いて、共役ジエン化合物を重合する、または共役ジエン化合物およびそれと共重合可能な単量体を共重合する（7）～（11）のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法、（13）中和剤の量が、有機アルミニウム化合物に対して0.1～10当量である（12）記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法、

【0109】（14）（1）～（6）のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム組成物からなる樹脂改質剤、

【0110】（15）（1）～（6）のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムを含有するゴム成分を含有する樹脂組成物、（16）樹脂成分中の主たる樹脂が芳香族ビニル系樹脂である（15）記載の樹脂組成物、（17）樹脂成分100重量部に対して共役ジエン系ゴムが0.1～30重量部配合された（15）または（16）記載の樹脂組成物、（18）樹脂マトリックス中の共役ジエン系ゴムを含むゴム成分が平均粒子径が0.01～10μmである（15）～（17）のいずれかに記載の樹脂組成物、

【0111】（19）樹脂成分と（1）～（6）のいずれかに共役ジエン系ゴムとを機械的に混合する（15）～（18）のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法、（20）（1）～（6）のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム組成物の存在下で、芳香族ビニル単量体、または芳香族ビニル単量体とそれと共重合可能な他の単量体との混合物を重合する（15）～（18）のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法、などが例示される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 8 L 51/04

101/00

識別記号

F I

C 0 8 L 51/04

101/00